

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-268283

(43)Date of publication of application : 14.10.1997

(51)Int.Cl.

C09K 11/06

(21)Application number : 09-007113

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 20.01.1997

(72)Inventor : TAMANO MICHIKO
ENOKIDA TOSHIO

(30)Priority

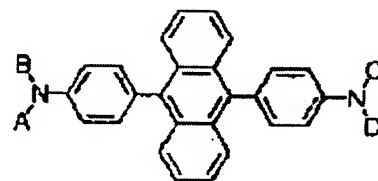
Priority number : 08 12488 Priority date : 29.01.1996 Priority country : JP

(54) LUMINESCENT MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT
AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a luminescent material for organic electroluminescent elements which can attain high intensity and high luminous efficiency with high reliability and reduced luminescent deterioration and to provide an organic electroluminescent element using the same.

SOLUTION: This luminescent material for an organic electroluminescent element is represented by the formula (A to B are each an alkyl group, a monocyclic group, a condensed ring group; A and B or C and D are incorporated to form a heterocyclic ring group having a nitrogen atom as a binder). A luminescent layer or an organic thin layers containing the luminescent layer is formed between a couple of electrodes to provide the objective organic electroluminescence element.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	07.08.2000
[Date of sending the examiner's decision of rejection]	
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]	
[Date of final disposal for application]	
[Patent number]	3511825
[Date of registration]	16.01.2004
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-268283

(43) 公開日 平成9年(1997)10月14日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 9 K 11/06

識別記号

庁内整理番号

F I

C 0 9 K 11/06

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平9-7113

(22) 出願日 平成9年(1997)1月20日

(31) 優先権主張番号 特願平8-12488

(32) 優先日 平8(1996)1月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 玉野 美智子

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋イ

ンキ製造株式会社内

(72) 発明者 榎田 年男

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋イ

ンキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

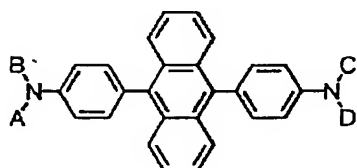
(57) 【要約】

【課題】 高輝度で高発光効率が可能であり、発光劣化が少なく信頼性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む有機化合物薄膜層を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が一般式〔1〕または一般式〔2〕で示される化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔1〕

【化1】



基、AとBもしくはCとDが一体となって窒素原子を結合手とする複素環基を表す。]

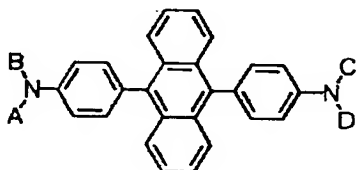
【式中、AないしDは、アルキル基、単環基、縮合多環

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料。

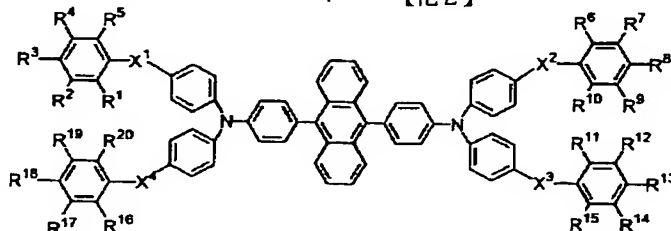
一般式〔1〕

【化 1】



一般式〔2〕

【化 2】



【式中、 $R^1 \sim R^{23}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基を表す。また、隣接する置換基同士で、飽和もしくは不飽和の環を形成しても良い。 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>C=O$ 、 $>SO_2$ 、 $-(CH_2)_x$ 、 $-O-(CH_2)_y$ 、 $-($ ここで、 x および y は、それぞれ独立に $0 \sim 20$ の正の整数を表すが、 $x+y=0$ となることはない。)、 $-P-$ 、 $>P=O$ 、 $>SiR^{21}(R^{22})$ 、 NR^{23} 、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂肪族環残基を表す。】

【請求項 4】 一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が、請求項 1～3 いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】 芳香族三級アミン誘導体および／またはフタロシアニン誘導体を含有する層を、発光層と陽極との間に形成してなる請求項 4 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】 金属錯体化合物および／または含窒素五員環誘導体を含有する層を、発光層と陰極との間に形成してなる請求項 4 もしくは 5 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子用発光材料および高輝度の発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機物質を使用した EL 素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般に EL は、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】 従来の有機 EL 素子は、無機 EL 素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V 以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機 EL 素子が報告され、関心を集めている (アプライド・フィジクス・レターズ、51 巻、913 ページ、1987 年参照)。この方法は、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6～7V の直流電圧で駆動可能であり、最大発光輝度は数 1000 (cd/m^2)、最大発光効率は 1.5 (lm/W) を達成して、実用領域に近い性能を持っている。

【0004】 しかしながら、現在までの有機 EL 素子は、構成の改善により発光強度は改良されているが、未だ十分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。これは、例えば、トリス (8-ヒドロキシキノリナート) アルミニウム錯体 (Alq3) 等の金属キレート錯体が、電界発光時に化学的に不安定であり、陰極との密着性も悪く、短時間の発光で大きく劣化していた。

【0005】 また、有機 EL 素子の青色発光材料として

は、アントラセン、テトラフェニルプタジエン、スチルベン、ビススチリル、シクロペンタジエン、オキサジアゾール等の骨格を有する材料が提案されているが、発光効率、最大発光輝度等も充分ではなく、実用的には大きな問題がある（次世代デバイス研究会編集、『有機EL素子開発戦略』株式会社サイエンスフォーラム発行、169頁、1992年）。以上の理由により、大きな発光輝度を持ち、長寿命の発光が可能な有機EL素子の開発のために、優れた発光能力を有し、耐久性のある発光材料の開発が望まれている。

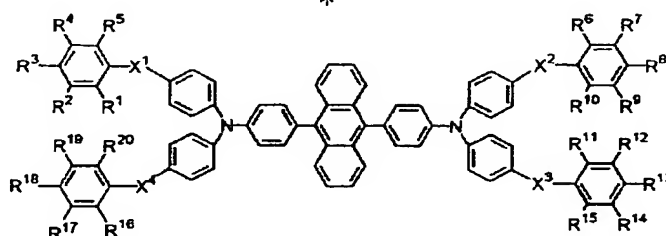
【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、発光輝度が高く、発光寿命の長い有機EL素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式〔1〕もしくは一般式〔2〕で示される有機EL素子用発光材料を発光層に使用した有機EL素子の発光輝度が高く、発光寿命の長いことを見だし本発明を成すに至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式

〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料に関する。



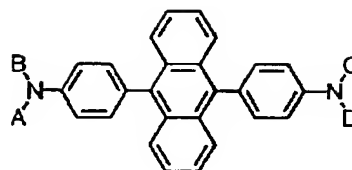
〔式中、 $R^1 \sim R^{20}$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基を表す。 $X^1 \sim X^2$ は、それぞれ独立に、直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>C=O$ 、 $>SO_2$ 、 $-(CH_2)_x$ 、 $-O-(CH_2)_y$ 、 $-($ ここで、 x および y は、それぞれ独立に0~20の正の整数を表すが、 $x+y=0$ となることはない。)、 $-P-$ 、 $>P=O$ 、 $>SiR^n$ (R^n)、 NR^z 、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の脂肪族環残基を表す。〕

【0010】さらに本発明は、一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が、上記有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0011】さらに本発明は、芳香族三級アミン誘導体および／またはフタロシアニン誘導体を含有する層を、発光層と陽極との間に形成してなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

*一般式〔1〕

【化3】



〔式中、AないしDは、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換の単環基、置換もしくは未置換の縮合多環基、AとBもしくはCとDが一体となって窒素原子を結合手とする複素環基を表す。〕

【0008】さらに本発明は、一般式〔1〕のAないしDが、置換もしくは未置換の単環基である有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料である。

【0009】さらに本発明は、下記一般式〔2〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料である。

一般式〔2〕

【化4】

【0012】さらに本発明は、金属錯体化合物および／または含窒素五員環誘導体を含有する層を、発光層と陰極との間に形成してなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【発明の実施の形態】

【0013】一般式〔1〕の化合物のA~Dもしくは一般式〔2〕のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、ベンジル基等の炭素数1~20の直鎖状、分枝状アルキル基がある。

【0014】一般式〔2〕のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、sec-ブチレン基、tert-ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ステアリレン基等の炭素数1~20の直鎖状、分枝状アルキレン基がある。

【0015】一般式〔1〕の化合物のA~Dもしくは一般式〔2〕の単環基としては、単環シクロアルキル基、単環アリール基、単環複素環基等がある。単環シクロアルキル基としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオク

チル基等の炭素数4~8のシクロアルキル基がある。

【0016】単環アリール基としては、フェニル基がある。単環複素環基としては、チオニル基、チオフェニル基、フラニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピルジル基、ピラジニル基、ピリミジル基、ピリダジニル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、イミダゾリル基等がある。

【0017】一般式〔1〕の化合物のA~Dもしくは一般式〔2〕の縮合多環基としては、縮合多環アリール基、縮合多環複素環基、縮合多環シクロアルキル基等がある。縮合多環アリール基としては、ナフチル基、アントラニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、アセナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレニル基、ピレニル基等がある。

【0018】縮合多環複素環基としては、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキサニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナジニル基、フルフリル基、イソチアゾリル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基等がある。

【0019】上記アルキル基、単環基、縮合多環基、またはAとBもしくはCとDが一体となった窒素原子を結合手とする複素環基への置換基、もしくは一般式〔2〕で示される化合物の $R^1 \sim R^m$ として以下のものがある。ハロゲン原子として、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素。置換もしくは未置換のアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基、トリフロロメチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1, 3-シクロヘキサジエニル基、2-シクロペンテン-1-イル基、2, 4-シクロペンタジエン-1-イリデニル基、ベンジル基、ジメチルベンジル基、ジ(トリフロロメチル)ベンジル基等。

【0020】置換もしくは未置換のアルコキシ基として、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ステアリルオキシ基、トリフロロメトキシ基等。置換もしくは未置換のチオアルコキシ基として、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基等。

【0021】モノもしくはジ置換アミノ基として、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、フェニルメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、ジベンジルアミノ基、ビス(アセトキ

シメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビス(アセトキシプロピル)アミノ基等。

【0022】置換もしくは未置換のアリールオキシ基として、フェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基等がある。置換もしくは未置換のアリールチオ基として、フェニルチオ基、4-メチルフェニルチオ基等。

【0023】置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、4-メチルチオフェニル基、3, 5-ジシアノフェニル基、o-, m-, p-トリル基、キシリル基、o-, m-, p-クメニル基、4-ベンジルフェニル基、4-ジメチルベンジル基、メシチル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、アントリル基、アントラキノリル基、3-メチルアントリル基、トリフェニル基、ピレニル基、クリセニル基、ピセニル基、ペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、コロネニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、オバレニル基等。

【0024】置換もしくは未置換の複素環基として、チオニル基、チオフェニル基、フラニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピルジル基、ピラジニル基、ピリミジル基、ピリダジニル基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキサニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナジニル基、フルフリル基、イソチアゾリル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、2-メチルピルジル基、3-シアノピリジル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、イミダゾリル基等。

【0025】特に、一般式〔1〕もしくは一般式〔2〕で示される化合物の中で、芳香族環を有している置換基を持つ、もしくは置換基同士で芳香族環を形成している化合物は、ガラス転移点温度や融点温度が高くなり、有機EL素子の発光材料として使用した場合、高い発光輝度を示し、長時間発光させる際にもジュール熱による素子の劣化に対して有利である。本発明の化合物は、これらの置換基に限定されるものではない。

【0026】本発明の一般式〔1〕もしくは一般式〔2〕で示される化合物の合成方法の例を以下に示す。

【0027】9, 10-ビス(4-ハロゲンフェニル)アントラセンと置換基を有しても良いジアミン誘導体、もしくは9, 10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセンと置換基を有しても良いハロゲン化された誘導体とを塩基および触媒を溶媒中で反応させて、一般式

〔1〕もしくは一般式〔2〕の化合物を合成する。また、アントラセン誘導体に代えてアントラキノ誘導体からも合成することができる。塩基としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムまたはアンモニア水等を使用することができる。触媒としては、銅粉、塩化第一銅、スズ、塩化第一スズ、ビリジン、三塩化アルミニウムまたは四塩化チタンがある。溶媒は、ニトロベンゼン、ジメチルホルムアミド、 *

* 1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の高沸点溶媒であればいずれでも良い。

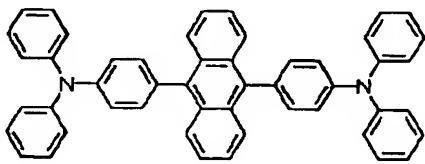
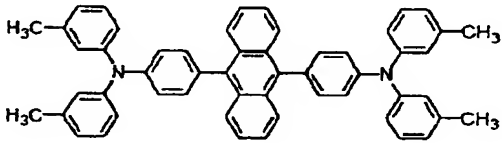
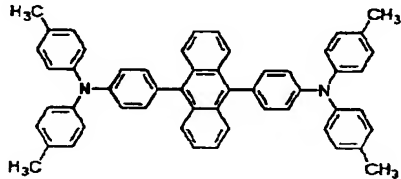
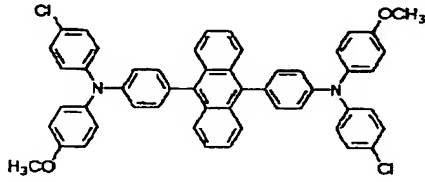
【0028】以下に、本発明の化合物の代表例を表1に具体的に示すが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

【0029】

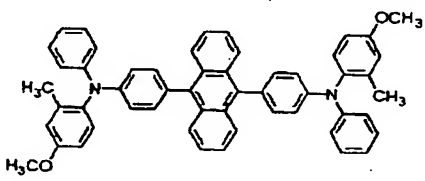
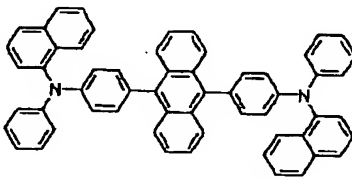
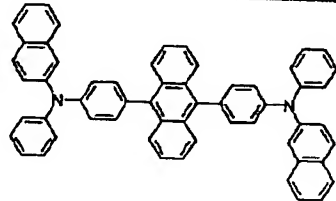
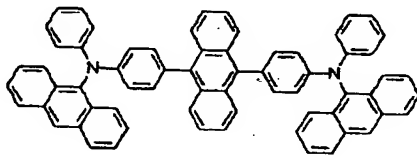
【表1】

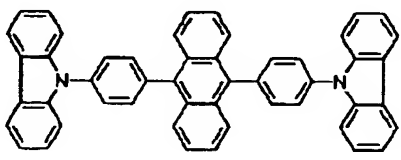
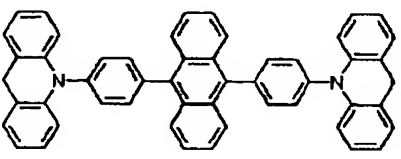
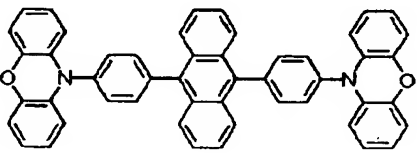
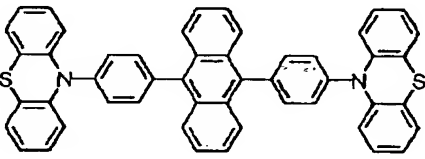
	化 学 構 造
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	

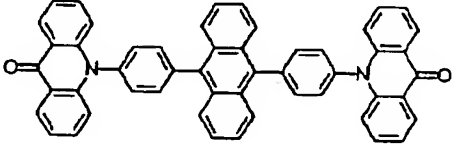
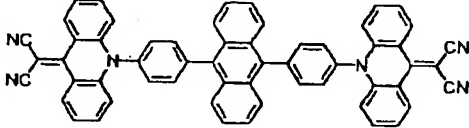
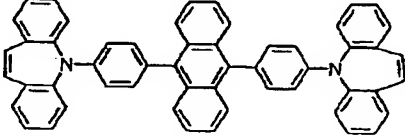
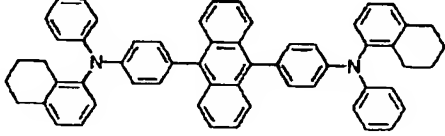
【0030】

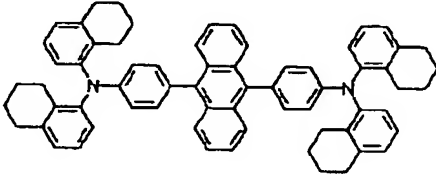
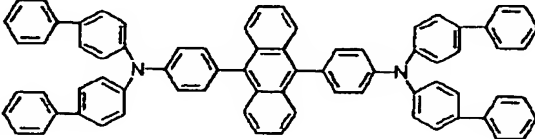
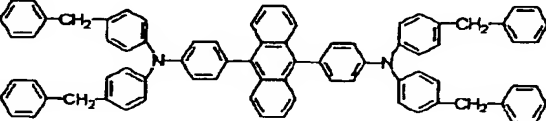
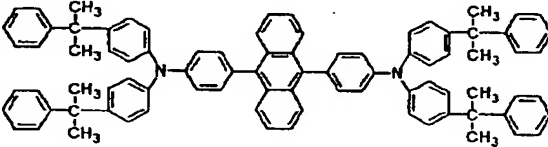
	化 学 構 造
(5)	
(6)	
(7)	
(8)	

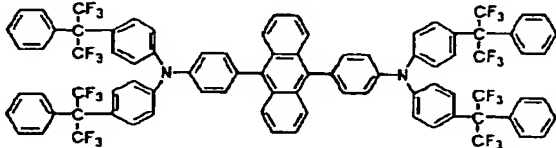
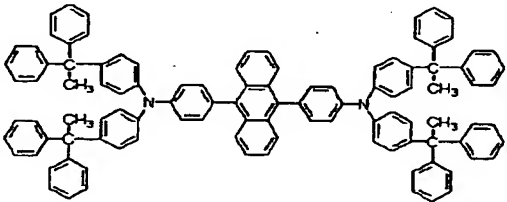
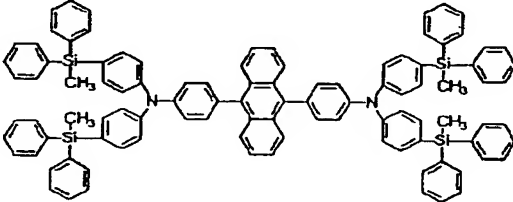
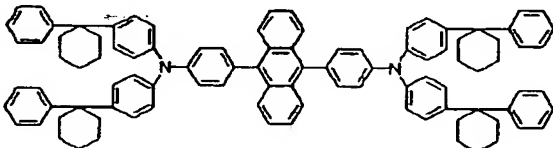
【0031】

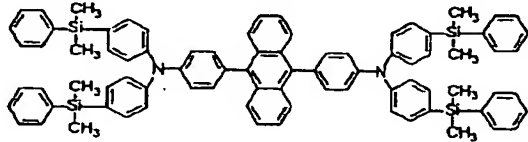
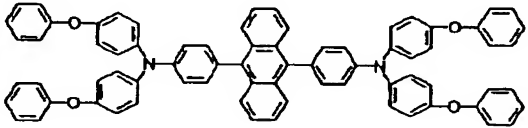
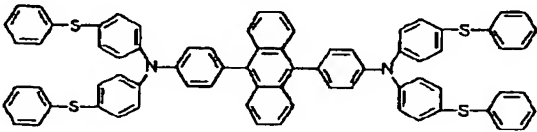
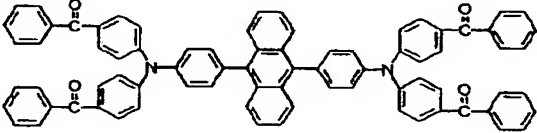
	化 学 構 造
(9)	
(10)	
(11)	
(12)	

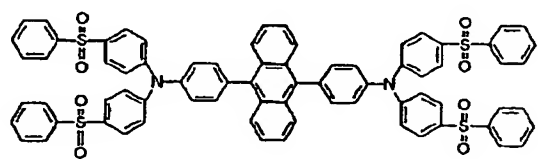
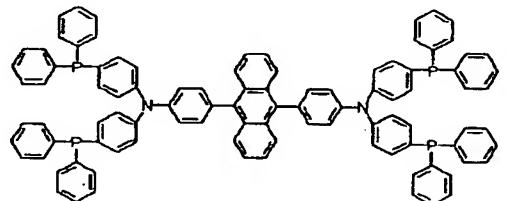
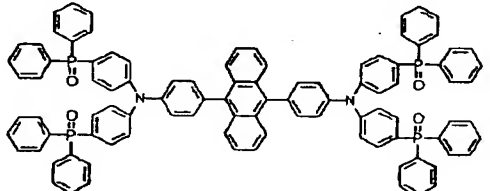
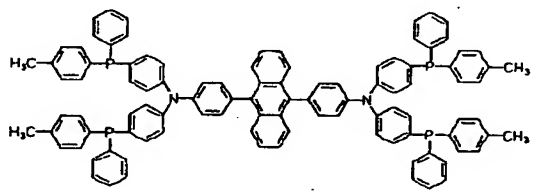
	化 学 结 构
(13)	
(14)	
(15)	
(16)	

	化 学 构 造
(17)	
(18)	
(19)	
(20)	

	化 学 结 构
(21)	
(22)	
(23)	
(24)	

	化 学 结 构
(25)	
(26)	
(27)	
(28)	

	化 学 構 造
(29)	
(30)	
(31)	
(32)	

	化 学 構 造
(33)	
(34)	
(35)	
(36)	

	化 学 構 造
(37)	
(38)	
(39)	
(40)	

【0039】本発明の一般式〔1〕もしくは一般式〔2〕で示される化合物は、固体状態で発光の濃度消光が少なく、電界印加時においても安定な化合物であるので、電界発光型素子の発光材料として優れている。また、正孔注入性も良く、正孔輸送型発光材料として有効に使用できる。また、発光層中に、他の正孔注入材料、電子注入材料、発光材料もしくはドーピング材料を使用してもさしつかえない。

【0040】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。多層型は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽

極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)の多層構成で積層した有機EL素子がある。一般式〔1〕および一般式〔2〕の化合物は、有効な発光材料として発光層に使用できる。

【0041】発光層には、必要があれば、本発明の一般式〔1〕もしくは一般式〔2〕の化合物に加えて、さらなる発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせ使用することが出来る。また、ドーピング材料により発光輝度や発光効率の向上、および青色から赤色までの発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。

【0042】有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NE SA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

【0043】陰極に使用される導電性材料としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられる。合金としては、マグネシウム-銀、マグネシウム-インジウム、リチウム-アルミニウム、等があるがこれらに限定されるものではない。陽極および陰極は、必要があれば二層以上で形成されていても良い。

【0044】有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明なものであれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン、ポリエーテルサルホン、ポリプロピレン等の透明樹脂があげられる。

【0045】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の乾式成膜法や、スピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nmから10 μmの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

【0046】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用できる樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラ

ン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

【0047】本有機EL素子は、発光層、正孔注入層、電子注入層において、必要があれば公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料を使用することができる。

【0048】一般式[1]の化合物と共に発光層に使用できる発光材料またはドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミンおよび公知の蛍光色素等があるが、これらに限定されるものではない。

【0049】正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアン誘導体、ナフタロシアン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーラルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0050】本発明の有機EL素子において、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアン誘導体である。具体的には、芳香族三級アミン誘導体としては、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1, 1'-フェニル-4,

10

20

30

40

50

4'-ジアミン、N, N, N' N' - (4-メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - ジフェニル - N, N' - ジナフチル - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) - N, N' - (4-n-ブチルフェニル) - フェナントレン - 9, 10 - ジアミン、N, N - ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル) - 4-フェニル - シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマー等があるが、これらに限定されるものではない。フタロシアニン(Pc)誘導体としては、H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、Mn₂Pc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体等があるが、これらに限定されるものではない。

【0051】電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキソド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン、金属錯体化合物等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容性材料を、電子注入材料に電子供与性材料を添加することにより増感させることもできる。

【0052】本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。具体的には、金属錯体化合物としては、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等があるが、これらに限定されるものではない。また、含窒素五員誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジア

ゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPPOP、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾール)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾール)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾール)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾール)]ベンゼン等があるが、これらに限定されるものではない。

【0053】本有機EL素子において、一般式[1]もしくは一般式[2]の化合物の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。

【0054】以上のように、本発明では有機EL素子に一般式[1]もしくは一般式[2]の化合物を用いたため、発光効率と発光輝度を高くできた。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能な発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させることができた。

【0055】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等への応用があり、その工業的価値は非常に大きい。

【0056】本発明の材料は、有機EL素子、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等の分野においても使用できる。

【0057】

【実施例】以下に、実施例に基づき本発明を詳細に説明する。本実施例中の部とは、重量部を示す。

【0058】化合物(3)の合成方法

ニトロベンゼン30部中に、9, 10-ビス(4-プロモフェニル)アントラセン7.9部、N-フェニルベン

ジルアミン 5.5 部、炭酸カリウム 4 部、銅粉 0.5 部を加え、窒素雰囲気下 205℃で 15 時間攪拌した。その後、得られた褐色の固体をトルエンで抽出を行い、濃縮し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーに*

元素分析結果

$C_{52}H_{40}N_2$ として

計算値 (%) : C : 90.14

実験値 (%) : C : 90.26

【0059】化合物(5)の合成方法

1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン 100 部に、9, 10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン 18 部、ヨードベンゼン 101 部、塩化第一銅 0.5 部、および水酸化カリウム 22 部を入れ、205℃で 30 時間攪拌した。その後、500 部の水で希釈し、濾

元素分析結果

$C_{50}H_{36}N_2$ として

計算値 (%) : C : 90.37

実験値 (%) : C : 90.49

この化合物の赤外線吸収スペクトル (KBr 錠剤法) を図 1 に示す。

【0060】化合物(6)の合成方法

1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン 50 部中に、9, 10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン 15 部、m-ヨードトルエン 150 部、塩化第一銅 0.5 部、および水酸化カリウム 20 部を入れ、205℃で 3

元素分析結果

$C_{54}H_{44}N_2$ として

計算値 (%) : C : 89.96

実験値 (%) : C : 90.05

この化合物の赤外線吸収スペクトル (KBr 錠剤法) を図 2 に示す。

【0061】化合物(7)の合成方法

ニトロベンゼン 20 部中に、9, 10-ビス(4-ヨードフェニル)アントラセン 8.9 部、4, 4-ジメチル-ジフェニルアミン 5.9 部、炭酸カリウム 4 部、銅粉 0.5 部を加え、窒素雰囲気下 205℃で 10 時間攪拌

元素分析結果

$C_{54}H_{44}N_2$ として

計算値 (%) : C : 89.96

実験値 (%) : C : 89.90

この化合物の赤外線吸収スペクトル (KBr 錠剤法) を図 3 に示す。

【0062】化合物(24)の合成方法

ニトロベンゼン 30 部中に、9, 10-ビス(4-ヨードフェニル)アントラセン 8.9 部、4, 4-ジイソプロピル(2-フェニル)ジフェニルアミン 12.2 部、炭酸カリウム 4 部、銅粉 0.5 部を加え、窒素雰囲気下

元素分析結果

$C_{68}H_{76}N_2$ として

計算値 (%) : C : 90.81

* より精製し、n-ヘキサンで再結晶を行い、黄緑色の蛍光を有する粉末 3.8 部を得た。分子量分析の結果、化合物(3)であることを確認した。以下に生成物の元素分析の結果を示す。

※別、水洗した。その後、トルエンで抽出を行い、濃縮し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製して青色の蛍光を有する粉末 21 部を得た。分子量分析の結果、化合物(5)であることを確認した。以下に生成物の元素分析の結果を示す。

H : 5.42 N : 4.21

H : 5.53 N : 3.98

★ 0 時間攪拌した。その後、500 部の水で希釈し、濾別、水洗した。その後、トルエンで抽出を行い、濃縮し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製して青色の蛍光を有する粉末 25 部を得た。分子量分析の結果、化合物(6)であることを確認した。以下に生成物の元素分析の結果を示す。

H : 6.15 N : 3.89

H : 6.21 N : 3.74

30 ☆ した。その後、得られた褐色の固体をトルエンで抽出を行い、濃縮し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、n-ヘキサンで再結晶を行い、青緑色の蛍光を有する粉末 3.5 部を得た。分子量分析の結果、化合物(7)であることを確認した。以下に生成物の元素分析の結果を示す。

H : 6.15 N : 3.89

H : 6.23 N : 3.87

◆ 205℃で 15 時間攪拌した。その後、得られた褐色の固体をトルエンで抽出を行い、濃縮し、シリカゲルを用いたカラムクロマトグラフィーにより精製し、n-ヘキサンで再結晶を行い、黄緑色の蛍光を有する粉末 4.8 部を得た。分子量分析の結果、化合物(24)であることを確認した。以下に生成物の元素分析の結果を示す。

H : 6.73 N : 2.46

実験値 (%) : C : 90.95

【0063】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(7)、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成:パンライトK-1300)を2:3:5の比率でテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度90(cd/m^2)、最大発光輝度7500(cd/m^2)、発光効率0.7(lm/W)の青色発光が得られた。

【0064】実施例2

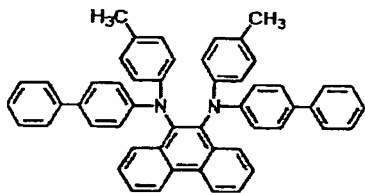
洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(9)を塩化メチレンに溶解させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの発光層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体(Alq3)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度200(cd/m^2)、最大発光輝度13000(cd/m^2)、発光効率1.2(lm/W)の青色発光が得られた。

【0065】実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(41)を真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を形成した。次いで、化合物(24)を真空蒸着して膜厚40nmの発光層を形成し、さらにAlq3を真空蒸着して、膜厚40nmの電子注入層を形成した。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各薄膜層は、 10^{-6} Torrの真空中、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度380(cd/m^2)、最大発光輝度18500(cd/m^2)、発光効率1.9(lm/W)の青色発光が得られた。

【0066】

【化5】



H: 6.82 N: 2.77

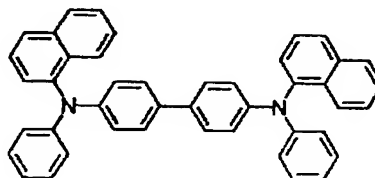
化合物(41)

【0067】実施例4~43

洗浄したITO電極付きガラス板上に、下記化学構造で示される化合物(42)を真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、発光材料として表2の化合物を真空蒸着して膜厚40nmの発光層を得た。さらに、下記化学構造で示される化合物(18)を真空蒸着して膜厚40nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-6} Torrの真空中、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を表2に示す。表2の発光輝度は直流電圧5V印可時の輝度であり、本実施例の有機EL素子は、全て高い発光効率の青色発光素子であった。

【0068】

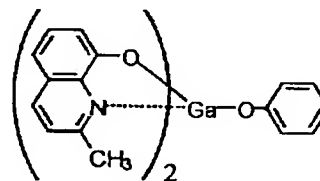
【化6】



化合物(42)

【0069】

【化7】



化合物(43)

【0070】

【表2】

実施例	化合物	発光輝度 (cd/m^2)	最大発光輝度 (cd/m^2)	発光効率 (lm/W)
4	(1)	490	21.000	2.0
5	(2)	510	22.000	2.2
6	(3)	800	31.000	3.1
7	(4)	590	29.000	2.9
8	(5)	620	33.000	3.3
9	(6)	650	30.000	3.5
10	(7)	880	35.000	4.2
11	(8)	660	31.000	3.2
12	(9)	730	31.000	3.0
13	(10)	810	34.000	3.8
14	(11)	780	30.000	3.5
15	(12)	800	33.000	3.4
16	(13)	770	41.000	3.0
17	(14)	720	37.000	2.9
18	(15)	740	36.000	3.0
19	(16)	750	33.000	2.8
20	(17)	730	34.000	3.0
21	(18)	680	29.000	2.8
22	(19)	800	39.000	3.8

発光輝度と発光効率は直流 5 (V) 印加時の値を示す。

【0071】

実施例	化合物	発光輝度 (cd/m^2)	最大発光輝度 (cd/m^2)	発光効率 (lm/W)
23	(20)	780	37.000	3.7
24	(21)	770	31.000	3.2
25	(22)	930	35.000	4.0
26	(23)	900	34.000	3.6
27	(24)	960	39.000	4.2
28	(25)	930	37.000	3.8
29	(26)	900	37.000	3.7
30	(27)	880	34.000	3.4
31	(28)	890	37.000	3.5
32	(29)	910	36.000	3.2
33	(30)	850	33.000	3.4
34	(31)	820	34.000	3.5
35	(32)	850	36.000	3.7
36	(33)	900	39.000	3.7
37	(34)	880	34.000	3.4
38	(35)	850	33.000	3.5
39	(36)	820	37.000	3.5
40	(37)	900	41.000	4.2
41	(38)	880	42.000	3.6
42	(39)	830	39.000	3.3
43	(40)	820	37.000	3.6

発光輝度と発光効率は直流 5 (V) 印加時の値を示す。

【0072】実施例 44

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、化合物 (42) を真空蒸着して、膜厚 40 nm の正孔注入層を得た。次いで、発光材料として化合物 (25) を真空蒸着して膜厚 40 nm の発光層を得た。さらに、2, 5-ビス (1-ナフチル) -1, 3, 4-オキサジアゾールを真空蒸着して、膜厚 40 nm の電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を 10:1 で混合した合金で膜厚 150 nm の電極を形成して有機 EL 素子を得た。この素子は、直流電圧 5 V での発光輝度 900 (cd/m^2)、最大発光輝度 27300 (cd/m^2)、発光効率 2.8 (lm/W) の青色発光が得られた。

【0073】実施例 45

電子注入層として Alq3 を使用する以外は、実施例 44 と同様の方法で有機 EL 素子を作製した。この素子は、直流電圧 5 V での発光輝度 490 cd/m^2 、最大発光輝度 15800 (cd/m^2)、発光効率 1.9 (lm/W) の青色発光が得られた。

【0074】実施例 46

陰極用電極として、マグネシウムと銀を 10:1 で混合した合金に替えてアルミニウムとリチウムを 30:1 で混合した合金を使用する以外は、実施例 44 と同様の方法で有機 EL 素子を作製した。この素子は、直流電圧 5 V での発光輝度 950 cd/m^2 、最大発光輝度 290

00 (cd/m^2)、発光効率3.0 (lm/W)の青色発光が得られた。

【0075】実施例47

ITO電極と化合物(42)との間に、無金属フタロシアニンの膜厚5nmの正孔注入層を真空蒸着法により設ける以外は、実施例4と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度900 cd/m^2 、最大発光輝度22200 (cd/m^2)、発光効率2.5 (lm/W)の青色発光が得られた。実施例44の有機EL素子に比べて、低電圧印加時での発光輝度が高く低電圧駆動に有利である。

【0076】比較例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(42)を真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を形成した。次いで、Alq3を真空蒸着して膜厚50nmの発光層を形成した。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各薄膜層は、 10^{-6} Torrの真空中、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度15 (cd/m^2)、最大発光輝度12000 (cd/m^2)、発光効率1.1 (lm/W)の発光が得られた。

【0077】比較例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(42)を真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を形成した。次いで、9,10-ジフェニルアントラセンを真空蒸着して膜厚50nmの発光層を形成した。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。各薄膜層は、 10^{-6} Torrの真空中、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度2 (cd/m^2)、最大発光輝度2500 (cd/m^2)、発光効率0.15 (lm/W)の青色発光が得られた。しかしながら、この発光素子の発光面に多くのダークスポットが存在し、発光素子としての品質が著しく劣っている。

【0078】比較例3

発光材料として、9,10-ジフェニルアントラセンを使用する以外は、実施例4と同様の方法で、有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vでの発光輝度60 cd/m^2 、最大発光輝度5800 (cd/m^2)、発光効率0.45 (lm/W)の青色発光が得られた。比較例2と同じく、この発光素子の発光面に多くのダークスポットが存在し、発光素子としての品質が著しく劣っている。

【0079】本実施例で示された有機EL素子は、最大発光輝度10000 (cd/m^2)以上の発光が得られ、全て高い発光効率を得た。本実施例で示された有機EL素子を、3 (mA/cm^2)で連続発光させたところ、1000時間以上も初期発光輝度の半分以上の輝度を観測できた。しかしながら、比較例の有機EL素子を、同条件で発光させたところ、500時間以下で初期発光輝度の半分以下の輝度まで減衰した。これは、本発明の一般式[1]および一般式[2]で示される発光材料は、蛍光量子効率が極めて高いので、この発光材料を使用した素子は、低電流領域での高輝度発光が可能になり、素子の寿命の向上を達成することができた。本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【0080】

【発明の効果】本発明の有機EL素子材料を発光材料として使用した有機EL素子は、従来に比べて高い発光効率で高輝度の青色発光を示し、長寿命の有機EL素子を得ることができた。

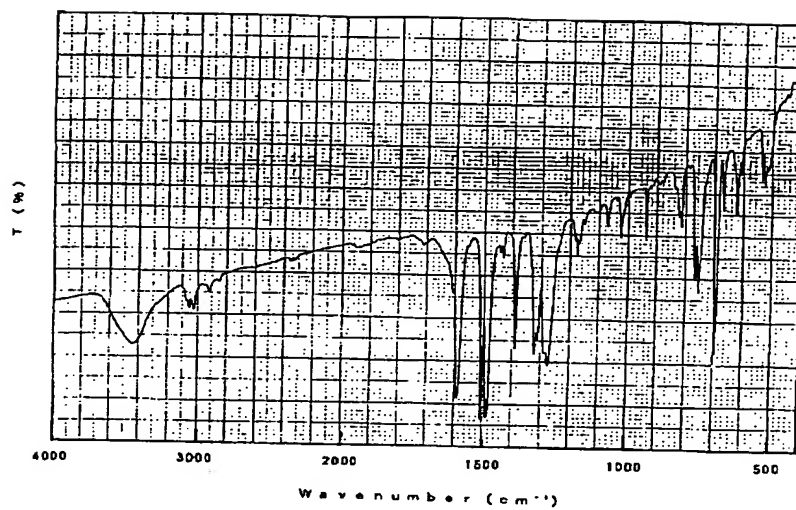
【図面の簡単な説明】

【図1】化合物(5)の赤外線吸収スペクトル。

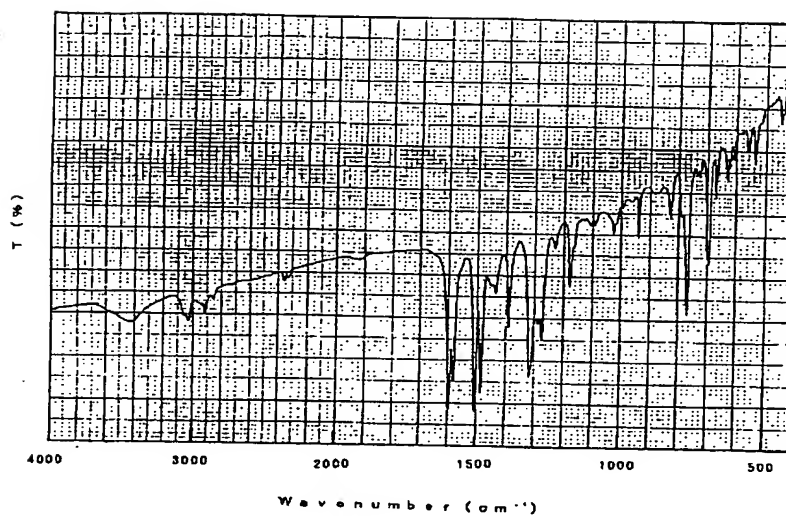
【図2】化合物(6)の赤外線吸収スペクトル。

【図3】化合物(7)の赤外線吸収スペクトル。

【図1】



【図2】



(22)

特開平9-268283

【図3】

